

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 19120051301853

UDC \_\_\_\_\_

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

硅苯和锗苯环加成反应的理论研究

Cycloaddition Chemistry of Silabenzene and Germabenzene:  
A Theoretical Exploration

曾 慧

指导教师姓名: 吕 鑫 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2012 年 6 月

论文答辩日期: 2012 年 6 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2012 年 6 月



## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日



## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日



# 目 录

摘 要 .....	I
Abstract .....	III
第一章 研究背景和意义 .....	1
§ 引言 .....	1
§ 1.1 硅苯及锗苯的结构与性质 .....	2
§ 1.1.1 结构分析 .....	2
§ 1.1.2 光、热稳定性, 芳香性与反应性 .....	3
§ 1.2 经典环加成反应及其机理 .....	5
§ 1.2.1 Diels-Alder 反应机理 .....	5
§ 1.2.2 [2+2]环加成机理 .....	7
§ 1.2.3 环加成反应机理的理论研究方法 .....	8
§ 1.3 本论文的工作 .....	9
第二章 苯乙烯与 $C_5H_6X$ ( $X=Si, Ge, C$ ) 反应机理的研究 .....	13
§ 2.1 研究背景 .....	13
§ 2.2 计算方法和理论模型 .....	14
§ 2.3 计算结果与讨论 .....	15
§ 2.3.1 $C_5H_6Si$ 与苯乙烯的反应 .....	15
§ 2.3.2 $C_5H_6Ge$ 与苯乙烯的反应 .....	28

---

§ 2.3.3 $C_6H_6$ 与苯乙烯的反应.....	35
§ 2.3.4 $C_5H_6X(X=Si,Ge,C)$ 与苯乙烯反应性差异的能量学分析.....	38
§ 2.3.5 $C_5H_6X(X=Si,Ge,C)$ 与苯乙烯反应性差异的本质：极化率分析.....	39
§ 2.4 小结.....	40
参考文献： .....	42
<b>第三章 2,3-二甲基-1,3-丁二烯与 <math>C_5H_6X(X=Si,Ge,C)</math>反应机理研究.....</b>	<b>45</b>
§ 3.1 引言.....	45
§ 3.2 计算方法和理论模型.....	45
§ 3.3 计算结果与讨论.....	46
§ 3.3.1 $C_5H_6Si$ 与 2,3-二甲基-1,3-丁二烯的反应.....	46
§ 3.3.2 $C_5H_6Ge$ 与 2,3-二甲基-1,3-丁二烯的反应.....	54
§ 3.3.3 $C_6H_6$ 与 2,3-二甲基-1,3-丁二烯的反应.....	60
§ 3.4 小结.....	63
参考文献： .....	65
致 谢.....	66



## 摘 要

14 族金属芳香化合物由于其独特的反应性及在物理有机、合成化学及材料科学等领域的广泛应用而引起大量关注。尽管光谱数据表明它们具有与其母本的芳香烃相似的芳香性，它们还独具高度的反应活性，容易与很多有机试剂进行环加成反应。然而，已有的反应性研究主要专注于协同的反应机制。本文在密度泛函 B3LYP/6-31G\*的水平上，详细研究了硅苯和锗苯( $C_5H_6X(X=Si,Ge)$ )与亲二烯体、二烯体各环加成反应的协同机理、分步机理以及反应的选择性，并与其同族的 C 环芳香化合物苯( $C_6H_6$ )所参与的相应反应进行比较，揭示出硅苯和锗苯高反应活性的内在原因与化学本质。研究结果如下：

### I. $C_5H_6X(X=Si,Ge,C)$ 与苯乙烯环加成反应：

- (1) 对  $C_5H_6X(X=Si,Ge)$ 而言，主要产物是苯乙烯的苯基与  $X(X=Si,Ge)$ 原子处于间位的[4+2]加成产物，反应是动力学控制的。这与现有的实验和理论结果相符。
- (2)  $C_5H_6Si$ /苯乙烯：与已报道的“协同机理”不同的是，分步机制完全可行且相当具有竞争力。基于 Si-C 单  $\sigma$  键双自由基中间体的易于形成，由重叠构象的中间体闭环至[4+2]产物的分步路径是最优的(比协同活化能垒低 1.0 kcal/mol)，经由由此中间体的[2+2]的分步反应也比较占优势。 $C_5H_6Ge$ /苯乙烯：无 Ge-C 单  $\sigma$  键双自由基中间体，协同的[4+2]加成远远优于[2+2]加成过程。 $C_6H_6$ /苯乙烯加成反应都是吸热的，且协同的[4+2]及分步的[2+2]过程的活化能垒都很高。
- (3)  $C_5H_6X(X=C, Si, Ge)$ /苯乙烯环加成反应的活性顺序为： $C_5H_6Si > C_5H_6Ge \gg C_6H_6$ ，这主要是由于  $X=C(X=Si, Ge)$   $\pi$  键的键能远弱于  $C=C$   $\pi$  键。 $C_5H_6X(X=Si, Ge)$  的更大的极化率、更低的垂直电离能、 $C_5H_6X(X=Si, Ge)$ 与反应物的更低的 HOMO/LUMO 能差，都导致其反应活性高于  $C_6H_6$ 。

---

II.  $C_5H_6X(X=Si,Ge,C)$ 与 2,3-二甲基-1,3-丁二烯 (DMB) 环加成反应:

(1)  $C_5H_6X(X=Si,Ge)$ 以  $X=C(X=Si,Ge)$ 烯基与 DMB 进行[2+4]环加成至面外的椅式产物的路径, 是  $C_5H_6X(X=Si,Ge)/DMB$  的最优反应路径; 而[2+4]加成至面内的船式产物的反应也颇具竞争力; 其次为  $C_5H_6X(X=Si,Ge)$  以  $X=C-C=C(X=Si,Ge)$ 双烯基参与的[4+2]环加成的过程。其中,  $C_5H_6Si/DMB$  是以分步机理进行以上反应的, 经由 Si-C 单  $\sigma$  键双自由基中间体闭环至各相应的产物; 而  $C_5H_6Ge/DMB$  则是以协同非同步的方式进行的。 $C_5H_6X(X=Si,Ge)/DMB$  的[2+2]及[4+4]环加成的过程是基于  $X-C(X=Si,Ge)$ 单  $\sigma$  键双自由基中间体的分步过程。 $C_5H_6X(X=Si,Ge)$ 与 DMB 的所有环加成反应产物的热稳定性顺序为: [2+4]>[4+4]>[4+2]和[2+2]加成产物。

(2)  $C_6H_6/DMB$ : 所有环加成反应都是吸热反应; 以同步协同机理进行[2+4]环加成至面外的椅式产物的路径是最优的。但是, 以协同方式进行的[2+4]环加成至面内的船式产物的过程、[4+2]环加成的过程、以及经由 C-C 单  $\sigma$  键中间体的[2+2]以及[4+4]分步加成过程, 活化势能都相当高。

**关键词:** 硅苯; 锗苯; 环加成反应机理; 密度泛函理论

---

## Abstract

Owing to their unique reactivity and promising applications in not only physical organic chemistry but also synthetic chemistry and material sciences, extensive attention has been paid to the aromatics of heavier group 14 elements. Despite that spectroscopic evidences suggested they have similar aromaticity to aromatic hydrocarbon compounds, they were found to be highly reactive and readily occur cycloaddition reactions toward various organic reagents. Yet previous theoretical investigations on their cycloaddition reactions were exclusively focused on concerted mechanisms. This dissertation is devoted to explore both the concerted and the stepwise biradical mechanism as well as the selectivity for cycloadditions of dienophile (or diene) and  $C_5H_6X$  ( $X=Si, Ge$ ) using density functional theory (DFT) at B3LYP/6-31G\* level, meanwhile in contrast to the corresponding reactions of  $C_6H_6$ , and to uncover the inherent reason of high reactivity. The following conclusions can be drawn:

I . Mechanism for cycloadditions of styrene and  $C_5H_6X$  ( $X=Si, Ge, C$ ):

(1) Reaction of  $C_5H_6X$  ( $X=Si, Ge$ )/styrene were kinetically controlled resulting in the main [4+2] cyclic adducts with the phenyl of styrene meta-oriented to  $X$  ( $X=Si, Ge$ ). It coincided with the existing experimental and theoretical data.

(2) As for  $C_5H_6Si$ /styrene, disagreed with the reported concerted conclusion, the biradical stepwise pathway was viable and competitive. Benefited from the feasible formation of the Si-C momo- $\sigma$  bonded gauche-in diradical intermediate, the optimal pathway is predicted to be stepwise biradical [4+2] cycloaddition, with lower barrier by 1.0 kcal/mol than the concerted one. The stepwise [2+2] channels via the same intermediate were also feasible and competitive. To  $C_5H_6Ge$ , no Ge-C momo- $\sigma$  bonded diradical intermediate was located, and concerted [4+2] reactions favored over [2+2] paths both thermodynamically and kinetically. Reactions of  $C_6H_6$ / styrene were endothermic, with high activation energies both in concerted [4+2] and stepwise [2+2] pathway.

---

(3) The priority-ranked activities can be concluded as:  $C_5H_6Si > C_5H_6Ge >> C_6H_6$ , which may be attributed to the weaker bond energies of  $X=C(X=Si,Ge)$   $\pi$  bond than  $C=C$   $\pi$  bond. In addition, the larger polarizability and the lower vertical ionization energy of  $C_5H_6X(X=Si,Ge)$ , as well as the lower HOMO/LUMO gap of  $C_5H_6X(X=Si,Ge)$ /Styrene all explained their higher reactivity than  $C_6H_6$ .

II. Cycloaddition chemistry of  $C_5H_6X(X=Si,Ge,C)$  and 2,3-dimethyl-1,3-butadiene(DMB):

(1)  $C_5H_6X(X=Si,Ge)$ /DMB: The exo [2+4] cycloaddition between  $X=C(X=Si,Ge)$  double bond of  $C_5H_6X(X=Si,Ge)$  and DMB resulting favored *chair*-like adducts was the most facile pathway, with the endo [2+4] cycloadditions competitive. And the [4+2] cycloaddition of  $C_5H_6X(X=Si,Ge)$ /DMB adopting  $X=C-C=C(X=Si,Ge)$  group of  $C_5H_6X(X=Si,Ge)$  was also facile.  $C_5H_6Si$ /DMB adopted stepwise channel for all the reactions above via the closure of the Si-C mono- $\sigma$  bonded diradical intermediate, while the  $C_5H_6Ge$ /DMB proceeded in asynchronous concerted mechanism. Both the [2+2] and [4+4] cycloadditions were stepwise process via the  $X=C(X=Si,Ge)$  mono- $\sigma$  bonded diradical intermediate. The priority-ranked thermostability of all cyclic adducts can be summarized as: [2+4]>[4+4]> [4+2] and [2+2].

(2) Cycloadditions of  $C_6H_6$ /DMB were endothermic, and the most facile pathway was the exo synchronous concerted [2+4] closure to *chair*-like adduct, with only a little higher barrier than corresponding reactions of  $C_5H_6X(X=Si,Ge)$ /DMB. But the activation energies of both the endo concerted [2+4] and [4+2] reactions, as well as the diradical stepwise [2+2] and [4+4] process via C-C bonded mono- $\sigma$  bonded diradical intermediates, were very high.

**Keywords:** Silabenzene; Germabenzene; Cycloaddition Mechanism; Density Functional Theory.

## 第一章 研究背景和意义

### § 引言

1865年, Kekulé<sup>[1]</sup>引入“芳香性”这一术语描述苯的独特性能,这在化学史上具有里程碑的意义。大多含有苯环的化合物已被证实具有“芳香性”,包括高热力学稳定性、低化学反应性、 $\pi$  电子离域等特性。一个或多个苯环上的CH被取代——从最先被N、S、P、O元素取代,到被主族金属如B<sup>[2]</sup>、Si<sup>[3]</sup>、Ge<sup>[4]</sup>、As<sup>[5]</sup>甚至过渡金属<sup>[6]</sup>取代——的杂环芳香化合物,也在有机、无机、医药和生命化学中扮演着重要角色。

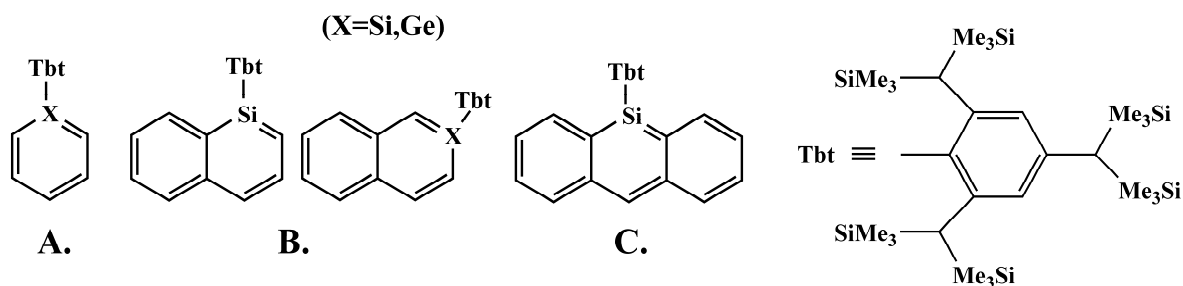


Fig 1.1 第14族芳香化合物结构示例<sup>[7]</sup>

近年来,与C同处在第IVA族的元素X(X=Si、Ge、Sn、Pb)所形成的第14族芳香化合物<sup>[3-4, 7-15]</sup>(如图Fig 1.1),即含一个或多个X(X=Si、Ge、Sn、Pb)原子的 $[4n+2]$ 环状 $\pi$  键体系,更是引起科学家的大量关注。通过引入一种非常有效的立体保护基团Tbt,实验科学家已成功合成并分离出稳定的Tbt取代的硅、锗芳香化合物,如:最简单的  $6\pi$  电子体系 (Fig 1.1 A) 硅苯<sup>[8-9]</sup>和锗苯<sup>[4,7]</sup>;  $10\pi$  电子体系 (Fig 1.1 B) 1-硅萘<sup>[10]</sup>、2-硅萘<sup>[11]</sup>、2-锗萘<sup>[12]</sup>; 及  $14\pi$  电子体系 (Fig 1.1 C) 9-硅蒽<sup>[13]</sup>等。最近,2-锡萘<sup>[14]</sup>和锡苯<sup>[15]</sup>也被成功合成。它们广泛应用于光、电化学及物理材料等领域<sup>[16-18]</sup>,其热稳定性及光化学异构体<sup>[19-20]</sup>的相对稳定性研究也逐渐增多。

大量的实验及理论计算的结果表明,第14族芳香化合物都具有离域的  $\pi$  电子结

构，以及与其母本的C环芳香化合物相似的芳香性。与以稳定性和低反应活性著称的经典C环芳香化合物不同的是，这些重芳香化合物具有高度的反应活性，很容易发生二聚或低聚合反应及光化学反应，甚至能以 $X=C(X=Si,Ge)$ 基团与一系列的有机试剂进行加成反应。这种整体环内的芳香性与局部 $X=C(X=Si,Ge)$ 官能团的高反应性之间的矛盾激起了科学家的极大兴趣。下面以最简单的  $6\pi$  电子体系（硅苯及锗苯）为例，详细介绍第14族芳香化合物的结构和性质。

## § 1.1 硅苯及锗苯的结构与性质

### § 1.1.1 结构分析

X 射线晶体分析<sup>[4, 7-9]</sup>发现 (Fig 1.2)，硅苯(**1a**)和锗苯(**2a**)都具有一个平面芳香环，且中心的 Si、Ge 原子都为三角形平面，C-C 键长与苯<sup>[21]</sup>接近，介于单键与双键之间；而  $^{29}Si$ NMR、 $^1H$ NMR 和  $^{13}C$  NMR 分析<sup>[4, 7-9]</sup>发现 **1a** 环上的 Si 原子以  $sp^2$  杂化，**1a** 与 **2a** 环上质子与 C 原子的 NMR 化学位移均处在芳香区域。这些结果都表明了 **1a** 与 **2a** 的  $\pi$  电子离域效应及芳香性。实验观测及计算发现 Tbt 几乎垂直于芳香环平面，它对 **1a** 和 **2a** 的中心芳香环平面有较好的立体保护作用，使其具有良好的稳定性，同时，并不影响芳环的高度反应活性，能为芳环平面提供足够的反应空间。

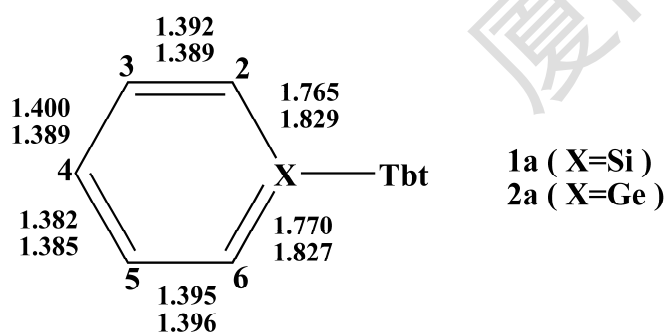


Fig 1.2. 硅苯(**1a**)和锗苯(**2a**)的X-Ray结构参数<sup>[4, 7]</sup> (键长(Å))

同时, B3LYP 理论计算<sup>[4,7-9]</sup>的以 R(R=H, Ph, Me, Tbt)取代 Tbt 的硅苯及锗苯的结构参数, 与 X 射线晶体分析的 **1a** 和 **2a** 的结构参数很相符; 以 H 取代 Tbt 的硅苯 (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Si) 的电子光谱的计算数据<sup>[12]</sup>也与实验测得的 **1a**<sup>[7-9]</sup>的 UV-Vis 光谱非常相似。这些都说明大基团 Tbt 对芳香环的立体效应及电子影响都非常小。另外, Tokitoh 等<sup>[7]</sup>用苯基及 Mes-代替 Tbt, 通过改变取代基与硅环平面的二面角, 对硅苯的不同构型进行理论计算, 发现最稳定和最不稳定构型的能量相差都不大且相对稳定, Si=C 的键长在 1.7752~1.7755Å 之间, 表明共轭效应对硅芳香环的影响并不大。因此, 综合立体和电子因素的考虑, 用 H 取代 Tbt 的最简单的硅苯和锗苯, 即 C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>X(X=Si,Ge) ——将作为本文中的研究模型。

### § 1.1.2 光、热稳定性, 芳香性与反应性

**1a**和**2a**具有一定的光、热不稳定性, 易发生二聚或低聚合及光化学反应<sup>[4,7-9, 19-20]</sup>。以稳定的晶体形式得以分离的**1a**在溶液中具有高度的热稳定性, 但在C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>溶剂中长期加热后, **1a**的己烷溶液中发现了相应的[4+2]的二聚体。在C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>溶剂中, λ=290-350nm 的光照条件下, **1a**能发生光化学异构反应。

上文的结构分析已表明硅苯 (**1a**) 和锗苯 (**2a**) 具有和苯相似的芳香性。Tokitoh 组通过计算**1a**及**2a**的虚核化学位移(NICSs)<sup>[4,7,22]</sup>及芳香稳定化能(ASE)<sup>[4,7,23]</sup>, 进一步从理论上讨论其芳香性。B3LYP/6-31G(d)水平下H取代的硅苯、锗苯的NICS(1)值分别为 -9.1和-9.0 ppm, 与苯(-11.1 ppm)一样具有较大的绝对值, 表明硅苯和锗苯具有与苯类似的高度芳香性。H取代的硅苯、锗苯及苯的AES<sub>isom</sub>(B3LYP/ 6-311G+(d,p) //Opt)值分别为34.0、33.8和34.1 kcal/mol, 说明苯环上一个C被Si或Ge取代, 对芳香稳定化效应影响不大。

与以稳定性和低反应活性著称的经典C环芳香化合物不同的是, 第14族芳香化合

物都具有高度的反应活性。继1982年Markl等发现的1,4-双叔丁基锗苯与2,3-二甲基-1,3-丁二烯进行的[2+4]环加成反应<sup>[24]</sup>后,用Tbt立体保护基合成出一系列稳定的硅、锗的 $[4n+2]$ 环状  $\pi$  键体系的Tokitoh实验组,进一步证实了大部分硅、锗芳香化合物能与一系列反应试剂加成<sup>[4,7-9]</sup>。

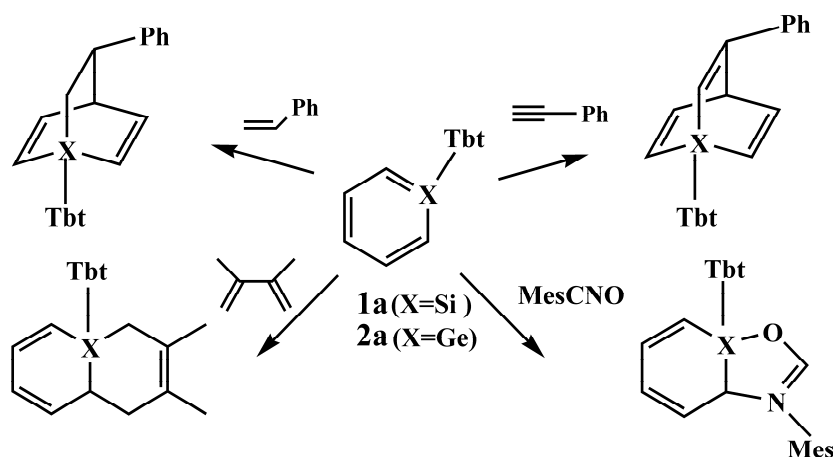


Fig 1.3 硅苯(**1a**)及锗苯(**2a**)与有机试剂的加成反应<sup>[7]</sup>

以**1a**<sup>[7-9]</sup>与**2a**<sup>[4,7]</sup>为例,它们除了能以 $\text{X}=\text{C}$ 及 $\text{X}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ 基团( $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$ )与水、醇类试剂发生1,2-或1,4-加成外,如图**Fig 1.3**,还能以 $\text{X}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ ( $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$ )基团与亲二烯体如苯乙烯、苯乙炔在 $\text{C}_6\text{D}_6$ 溶剂中发生杂Diels-Alder反应,并生成苯基与Si、Ge原子处于间位的主要产物;以 $\text{X}=\text{C}$ ( $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$ )与二烯体(2,3-二甲基1,3-丁二烯)发生[2+4]的环加成;也能与MesCNO发生1,3偶极环加成。实验上已初步得到某些主要产物及产率;早期关于反应性的相关理论报导,定性地分析了分子轨道及电荷分布等,如2-锗萘<sup>[12]</sup>的反应性研究中提到轨道最大占据数的Ge端是主要的反应活性点。通过分析在B3LYP/6-311G+(d,p)水平下计算出的 $\text{H}_2\text{X}=\text{CH}_2$ ( $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{C}$ )与水的加成反应热(依次为-64.3、-48.0和-7.1 kcal/mol),Tokitoh等认为硅苯与锗苯的高反应性与环内的芳香性并不矛盾,其高反应性源于 $\text{X}=\text{C}$ ( $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$ )的  $\pi$  键比 $\text{C}=\text{C}$   $\pi$  键的反应活性强,这种活性



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕